

О СТАБИЛЬНОСТИ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ЗНАЧЕНИЯХ ПАРАМЕТРОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗЕ ПРИМЕСЕЙ РЗЭ В ЦИРКОНЕ

Михеева А.В., Замятин Д.А., Вотяков С.Л.

Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого, УрО РАН, г. Екатеринбург, mikheeva_av@mail.ru

Основной путь повышения чувствительности в электронно-зондовом микроанализе – увеличение тока пучка и длительности экспозиции при накоплении сигнала на пике (фоне) [Gedcke], при этом важно сохранение стабильности флюоресценции характеристического излучения; последняя зависит от характеристик колонны микрозонда, степени накопления заряда и деградации поверхности образца под действием пучка электронов (эффект деградации может приводить к перераспределению элементов в точке воздействия, что критично при анализа примесных элементов). Актуальными остаются работы по разработке микрозондовых методик измерения микро-элементного состава минералов. В работе [Михеева и др., 2017] сообщалось о методике определения на микроанализаторе Cameca SX100 содержания РЗЭ и Y в цирконе; на основании увеличения силы тока

пучка до 200 нА и длительности измерения до 350 с, а также оптимизации параметров колонны, процедуры учета спектральных наложений, выбора стандартов были достигнуты пределы обнаружения примесей на уровне 100-300 ppm; методика была апробирована на ряде зерен высококристаллических природных цирконов. В работе [Batanova et al., 2017] сообщалось о достижении уникальной чувствительности в 4-10 ppm при определении ряда элементов в оливинах, разработанной на основе исследования влияния пучка на интенсивности аналитических линий и пределы обнаружения (ПО) при высоких плотностях тока (до 900 нА, сфокусированный пучок) и длительном (до 720 с) времени измерения; было показано, что при указанных параметрах фиксируются лишь незначительные «повреждения» поверхности зерен минерала, которые не оказывают значимого влияния

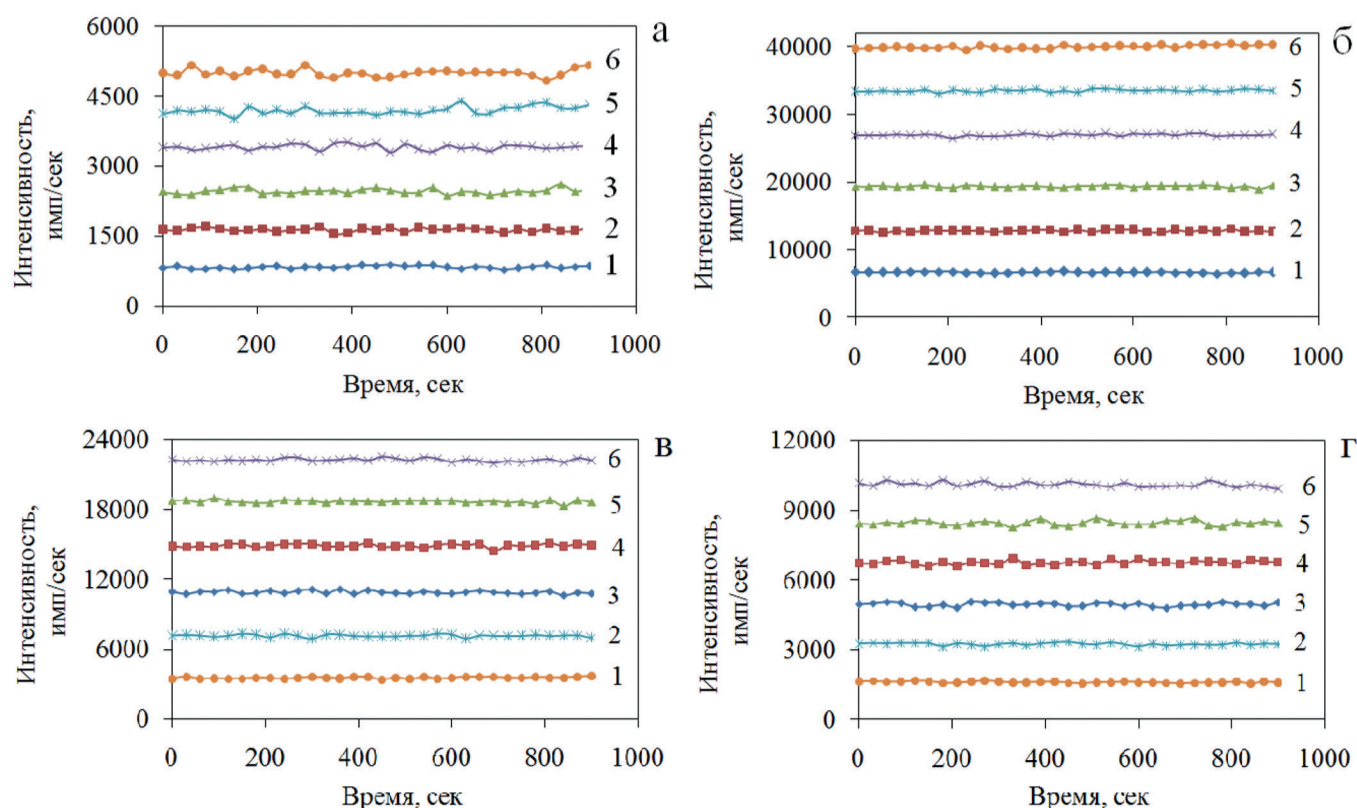


Рис. 1. Зависимость интенсивности L_{α} -линий Y (а), Yb (б), Gd (в), Dy (г) в высококристаллическом цирконе М1 от длительности накопления сигнала при различной силе тока: 1-6 - 100, 200, 300, 400, 500 и 600 нА

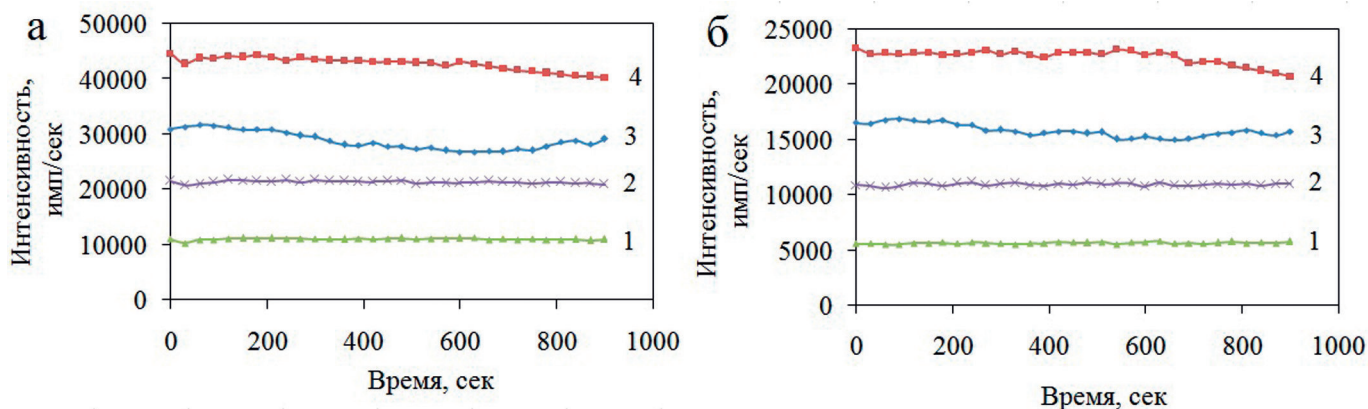


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий $\text{Si } K_\alpha$ и $\text{Yb } L_a$ (а-б) в алюмосиликатном стекле REEAl1 от длительности накопления сигнала при различной силе тока: 1-4 – 100, 200, 300 и 400 нА

на временную стабильность регистрируемого аналитического сигнала. Представляется актуальным проведение подобных методических работ и отработка оптимальных схем анализа микроэлементного состава циркона, как высококристаллического, так и метамиктного с различной степенью радиационного разупорядочения структуры и различным содержанием примесей.

Цель работы - анализ стабильности флюоресценции характеристического рентгеновского излучения при анализе примесей РЗЭ и Y в высококристаллическом и метамиктном цирконе на микроанализаторе Cameca SX 100 при повышенных значениях силы тока пучка и длительности измерения.

Образцы: высококристаллический циркон М1 кимберлитов Якутии, метамиктные цирконы Мугоджар и Адуйского массива [Nasdala et al., 2016; Краснобаев, Давыдов, 1999; Zamyatin et al., 2017], стандартное алюмосиликатное стекло REEAl1, содержащее весь спектр РЗЭ с концентрацией 0.5 мас.%.

Результаты. Установлено, что флюоресценция характеристического рентгеновского излучения достаточно стабильна (рис.1) при токе пучка от 100 до 600 нА, использованном для анализа примесей РЗЭ

и Y в цирконе М1 (сфокусированный пучок, толщина напыления порядка 20 нм): значения интенсивностей L_a -линий как тяжелого РЗЭ Yb, так и средних РЗЭ Gd, Dy и легкого Y практически сохраняются постоянными во времени в интервале до 900 с (уход и колебания не выше 3-5%); отсутствует дрейф сигнала; деградация образца и смещение электронного пучка по площади зерна незначительны и составляют величину не выше 5%; более существенные вариации фиксируются при токе 500-600 нА лишь для характеристических линий элемента Y. Повышенная стабильность линий РЗЭ при высоких значениях силы тока и длительном облучении отражает высокую радиационную устойчивость матрицы высококристаллического циркона [Краснобаев и др., 1988].

В отличие от радиационно-стойкого циркона М1 для стекла REEAl1 уже при силе тока выше 200 нА стабильность сигнала от примесей РЗЭ снижена: флуктуации интенсивностей L_a -линий достигают 12-13% (рис. 2); после облучения фиксируется значительное повреждение поверхности образца - деградация материала в месте воздействия электронного пучка. С учетом того, что программное обеспечение микрозонда Cameca SX 100 допускает проведение

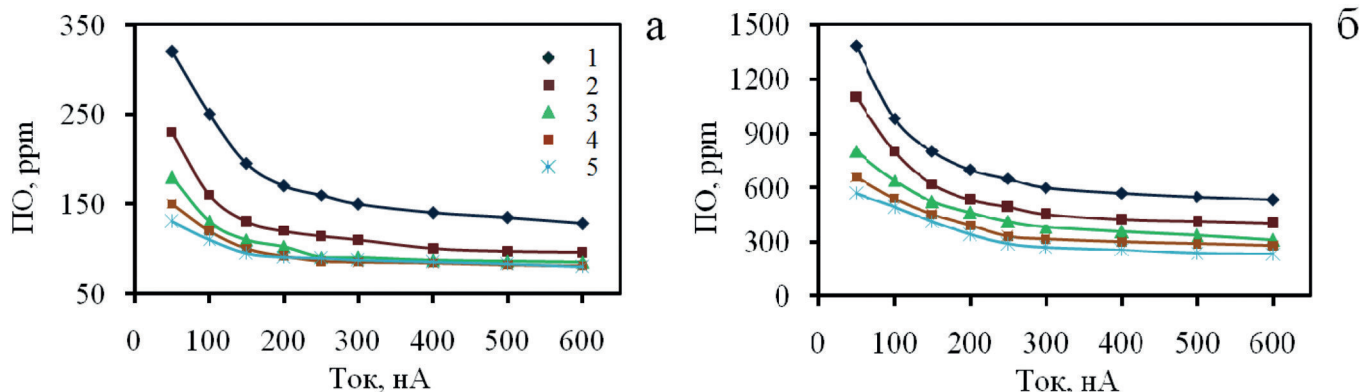


Рис. 3. Зависимости ПО для Y и Tm (а, б) в цирконе М1 от силы тока электронного пучка при различной длительности накопления сигнала: 1-5 - 50, 100, 150, 200 и 300 с.

измерений образца и стандарта при различных параметрах эксперимента (силе тока пучка и др.), при измерении содержания РЗЭ в цирконе с использованием в качестве стандарта стекла REEAlI необходимо использовать для последнего токи не выше 200 нА, в то время как для высококристаллического циркона они могут достигать 600 нА.

Для выбранных аналитических линий элементов, конфигурации прибора (спектрометр, детектор, кристалл-анализатор) и ускоряющем напряжении [Михеева и др., 2017] значение ПО элемента определяется величиной силы тока и длительностью экспозиции: минимизация ПО достигается при максимально возможных значениях этих параметров, что видно из рис. 3, где представлены зависимости ПО от силы тока и длительности в цирконе М1 для двух элементов Y и Tm, последние характеризуются наименьшим и наибольшим значениями ПО среди анализируемых РЗЭ. В работе рассмотрен вопрос оценки пороговых значений силы тока и длительности экспозиции; показано, что их увеличение свыше 400 нА и 150-200 с не дает заметного выигрыша в ПО; приведенные значения положены в основу методики количественного определения РЗЭ в высококристаллическом цирконе.

В метамиктизированных цирконах временная стабильность рентгеновского излучения от примесей РЗЭ и Y (величина их ПО) при повышенных значениях тока пучка существенно отлична от таковой в высококристаллических разностях; в работе рассмотрено влияние радиационного разупорядочения структуры (метамиктизации) циркона и различий по содержанию примесей на стабильность сигнала от РЗЭ и Y, на степень деградации поверхности образца и величину ПО при различных параметрах измерения. Показано, что выбор оптимальных условий анализа микроэлементов на микрозонде связан со степенью метамиктности минерала; для количественных оценок значений последней, а также ее вариаций по зерну частично-метамиктного циркона использован JPD-анализ его BSE- и CL-изображений [Вотьяков и др., 2014; Zamyatin et al., 2017], карт распределения тяжелых (Hf, U) и легких (O, F) элементов, а также данных «рамановского картирования» зерна. Данный предварительный анализ текстуры зерен необходим при исследовании зональных, существенно гетерогенных (гетерохронных) цирконов.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РНФ №16-17-1028.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вотьяков С.Л., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Поротников А.В., Краснобаев А.А. Особенности метамиктного состояния цирконов на основе анализа их микроскопических изображений и данных электронно-зондового микроанализа // Докл. РАН. 2014. Т. 457. № 3. С. 332-336.
2. Краснобаев А.А., Вотьяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов свойства геологические приложения. М.: «Наука», 1988.
3. Краснобаев А.А., Давыдов В.А. Цирконовая геохронология Талдыкского блока Мугоджар // Доклады РАН. 1999. Т. 366. № 1. С. 95-99.
4. Михеева А.В., Замятин Д.А., Вотьяков С.Л. Определение содержания РЗЭ в цирконе методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа // Ежегодник-2016. Тр. ИГГ УрО РАН. 2017. Т. 164. С. 303-307.
5. Batanova V.G., Sobolev V.S., Kuzmin D.V. Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser // Chemical Geology. 2015. V. 419. P. 149-157.
6. Gedcke D.A. How counting statistics controls detection limits and peak precision // Ametek. ORTEC. P.1-14.
7. Nasdala L., Corfu F. etc. Zircon M127 - a homogeneous reference material for SIMS U-Pb geochronology combined with hafnium, oxygen and, potentially, lithium isotope analysis // Geostandards and Geoanalytical Research. 2016. V. 40. №. 4. P. 457-475.
8. Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Nasdala L., Lenz C. Alteration and chemical U-Th-total Pb dating of heterogeneous high-uranium zircon from a pegmatite from the Aduiskii Massif, Middle Urals, Russia. // Mineralogy and Petrology. 2017. V. 111. №. 4. P. 475-497.